

시멘트용 Dolomite 내화물의 원/부원료에 따른 특성 변화

이상원* · 이강용 · 엄창중

<포스코켄텍 기술연구소>

1. 서 론

Dolomite 내화물은 경제적인 가격, 친환경 원료, 탈황 효과 등으로, 국내에서는 스테인레스강 제조 설비인 AOD, VOD 등에서 청정강 제조를 위해서 주로 사용되고 있으며, 유럽 및 북미에서는 친 시멘트 내화물, 시멘트 코팅 부착성 등이 탁월하여 R/K의 소성대에 주로 사용되고 있다.

Dolomite용 내화물의 주원료인 백운석($MgCO_3 \cdot CaCO_3$)은 소성 공정에서 CO 제거 및 치밀화 과정을 거쳐서 만들어진 Dolomite Clinker, 백운석의 하소물에 부가적으로 하소 MgO를 추가하여 만들어진 MgO-CaO Clinker, MgO원광($MgCO_3$)에 Ca_3O 가 일부 함유된 원광을 소성 공정을 거쳐서 만들어진 MgO-CaO Clinker가 있으며, 내화물 용도에 따라서 MgO와 CaO 함량을 적절히 조정된 합성 원료들이 제조되기도 한다. (이하 MgO-CaO계 원료를 Dolomite 원료로 총칭하며, Clinker는 Cl'약어로 표기함.)

Dolomite 원료는 그림 1과 같이 CaO의 연속상에 MgO가 분산된 혼합물로, 내화도가 높고, 열응력 흡수능이 우수하며, 알칼리/환원 분위기에 강한 원료이다. 특히, Dolomite 원료는 친 시멘트 성분 구성으로, 시멘트 R/K의 소성대용 내화물에 적용시, 그림 2, 3과 같이 시멘트 Cl'와 반응하여, 내화물의 가동면에 $2CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot SiO_2$ 등의 화합물 생성¹⁾에 따른 시멘트 코팅/부착성이 탁월하여, 가혹한 조업 조건하의 시멘트 R/K내에서 폐연료 사용에 따른 증금속/알칼리 물질의 침투 저항성, 버너 화염에 대한 강한 내열성을 나타낸다.

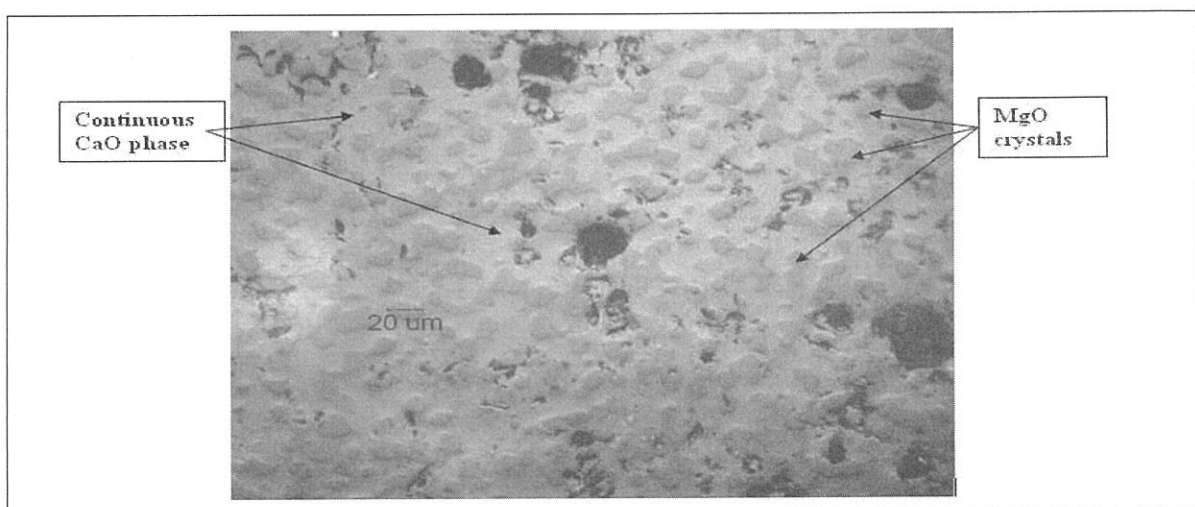


그림.1 일반적인 Dolomite Cl'의 미세 조직

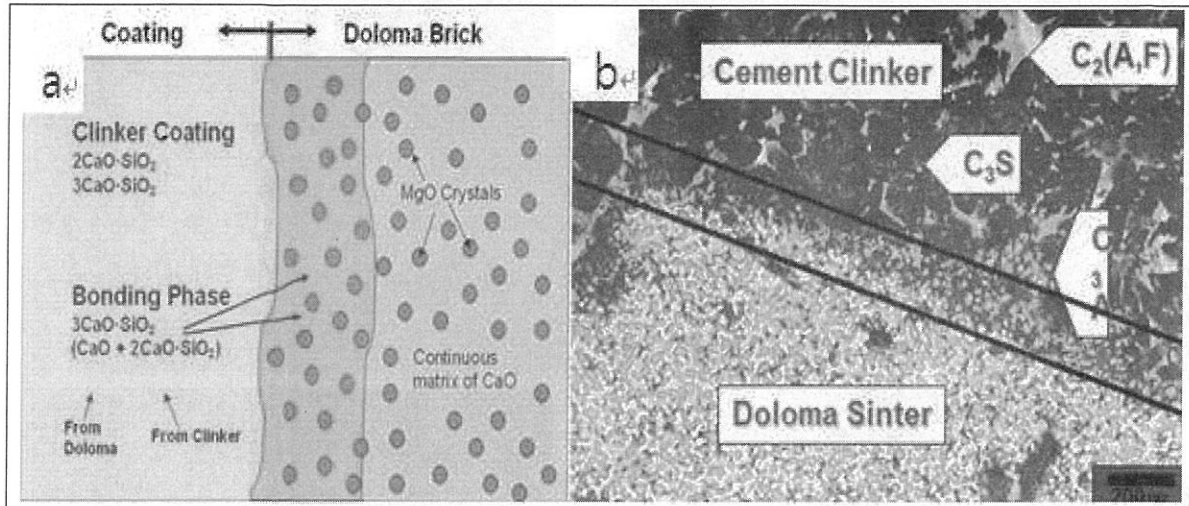


그림. 2 Dolomite 내화물의 시멘트 Coating 기구 및 생성 물질(a:Coating 기구, b:Coating 생성물질)

Dolomite 내화물의 단점으로는 CaO 성분의 대기중 수분(H₂O)과의 반응에 따른 Ca(OH)₂ 생성으로 인한 조직 붕괴이지만, 최근 제조 공정 및 포장 방법의 개선을 통해서 소화 반응의 지연 효과를 나타내었다.

이러한 Dolomite 내화물의 장/단점을 최대한 보완하여, R/K 설비의 조업 맞춤형 재질을 개발하고자 Dolomite 내화물의 원/부원료에 따른 특성 변화를 평가하였다.

2. 실험 방법

2-1. 시험 샘플 제조

본 실험에서는 표 1에 나타난 화학성분 및 물성, 그림 3의 미세조직을 갖는 원료를 이용하여, CaO함량 변화, ZrO₂ 첨가 유/무, 미분 MgO Cl' 종류를 달리한 5종의 샘플을 제조하여, 품질특성을 비교 평가하였다.

표. 1 사용 원료의 화학성분 및 물성

구 분		화 학 성 분(wt.%)					물 성
		MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	부피비중
Dolomite Cl'	Dol (Dolomite Cl')	56.78	41.18	0.52	0.48	0.81	3.18
	MC (MgO-CaO Cl')	76.68	21.63	0.32	0.55	0.61	3.25
MgO Cl'	SM (Sintered MgO Cl')	97.39	1.14	0.10	0.61	0.64	3.20
	FM (Fused MgO Cl')	98.31	0.72	0.09	0.48	0.39	3.48

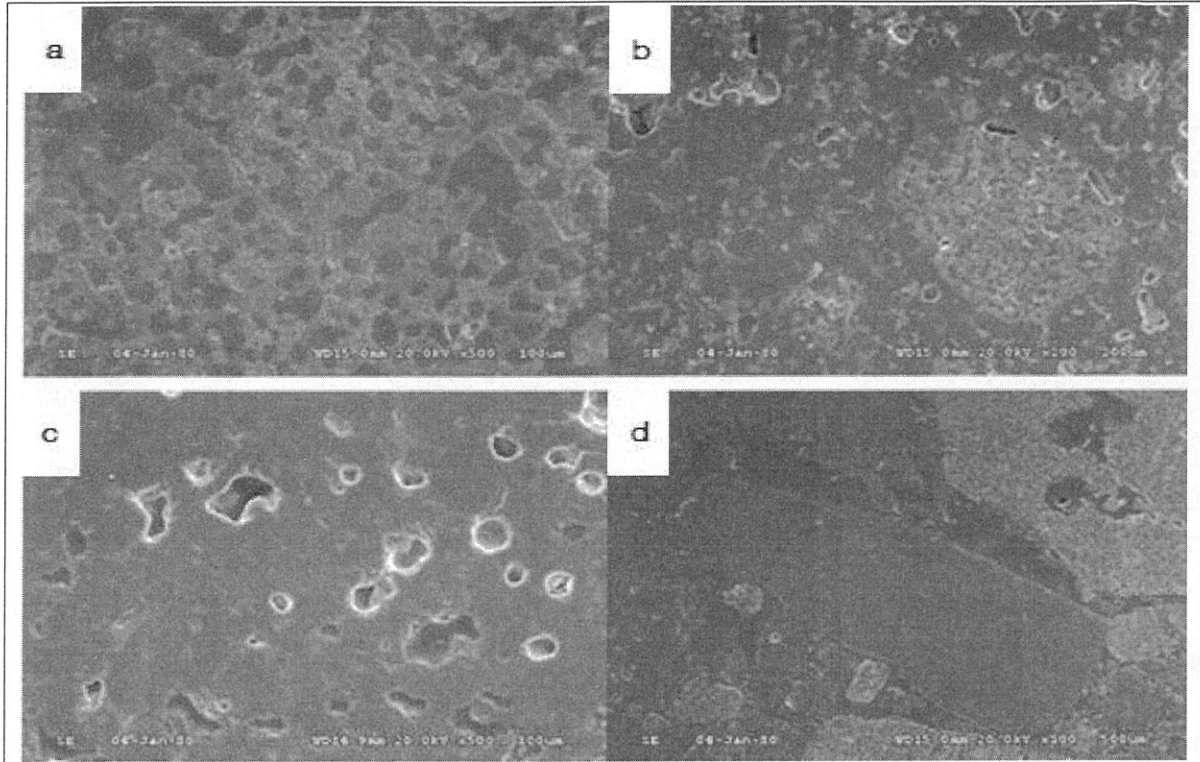


그림. 3 사용 원료의 미세 조직(a:Dolomite Cl', b:MgO-CaO Cl', c:Sintered MgO Cl', d: Fused MgO Cl')

제조된 샘플 5종의 원료 구성을 살펴보면, A샘플은 조/중립부에 Dolomite Cl'와 미립부에 소결 MgO Cl'를 적용하였으며, B샘플은 조/중립에 Dolomite Cl'와 MgO-CaO Cl', 미립부에 소결 MgO Cl'를 적용하였으며, C샘플은 A샘플과 동일한 원료구성에 ZrO₂를 미량 첨가하였으며, D샘플은 B샘플과 동일한 원료구성에 ZrO₂를 미량 첨가하였으며, E샘플은 C샘플의 원료구성에 미분부만 전용 MgO Cl'로 대체 적용한 샘플로, 샘플 5종의 일반적인 품질 특성은 표 2와 같다.

표. 2 사용 원료에 따른 Dolomite 내화물의 일반적인 품질 특성

구 분		A	B	C	D	E
사용 원료		Dol SM	MC Dol SM	Dol SM ZrO ₂	MC Dol SM ZrO ₂	Dol FM ZrO ₂
화학 성분 (wt.%)	MgO	60	73	60	73	62
	CaO	37	23	37	23	34
	ZrO ₂	-	-	+	+	+
일반 물성	부피비중	2.97	3.02	2.94	2.98	2.97
	기공율(%)	12.4	12.3	13.3	14.3	13.2
	압축강도(kg/cm ²)	610	690	550	580	750
열간 곡강도(kg/cm ²) @1,400℃		24	36	21	26	24
하중 연화점(℃, T ₂)		1,600≤	1,600≤	1,600≤	1,600≤	1,600≤

2-2. 품질 분석 방법

각 샘플의 화학성분, 일반물성, 열간곡강도, 하중 연화점은 내화물 관련 KS 규격에 따라 시험을 실시하였으며, 미세조직은 주사 전자 현미경 S-3000N(HITACHI사)이용하여 관찰하였다. 열충격 저항성 시험은 턴 테이블식 전기로를 이용하여 각 샘플을 1,400℃에서 1시간 유지후, 상온 공기로 10분 냉각하는 과정을 30회 반복하여, 압축강도 저하 및 외관 균열 상태를 비교 평가하였다. 잔존선 변화율은 각 샘플을 전기로에서 1,500℃에서 3시간 유지후, 냉각시킨 상태에서 길이 방향의 선변화율을 측정하였으며, 열간선 변화율은 팽창 계수측정 장비인 DIL 402C(NETZSCH사) 10℃/min의 승온 속도에서 길이 방향의 선변화율을 측정하였다. 알카리 침식 시험은 각 샘플을 도가니 형태(60x60x60mm, 30Φx30h)로 가공한 후, 혼합된 알카리염(Na₂CO₃[30] + K₂SO₄[15] + K₂CO₃[55], [wt.%])을 가운데 구멍에 투입하고, 120 0℃에서 열처리하는 것을 1회로 하여 3회 반복한 후 각 샘플에 발생하는 체적 변화 및 균열 정도를 비교 평가하였다. 내소화성은 Auto-clave를 이용해서 130℃에서 30~180분 유지후, 샘플을 110℃에서 건조하여 무게 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열충격 저항성

그림 4는 공냉식 스폐링 시험을 30회 실시한 샘플의 외관상태 및 강도 변화를 나타낸 결과로, CaO 함량면에서는 CaO 함량이 높은 A, C 샘플의 열충격 저항성이 우수하고, ZrO₂ 첨가 유/무에 따라서는 ZrO₂를 첨가한 C, D 샘플의 열충격 저항성이 우수한 것으로 나타났으며, 미분부에 전용 MgO Cl'를 적용한 E 샘플은 소결 MgO Cl'를 적용한 C 샘플 대비 열충격 저항성이 저하되는 것으로 나타났다. 이것은 CaO 함량이 높을수록, 열응력의 흡수능이 우수하고, MgO 함량이 높을수록 열간 선팽창율이 다소 높아지기 때문에 나타난 결과로 판단되며, ZrO₂의 첨가 효과는 그림 5와 같이 ZrO₂와 Dol Cl'의 열간 반응에서 생성된 CaZrO₃ 주변에 미세 균열 생성²⁾과미반응 ZrO₂의 900~1,100℃ 구간에서 승/감온시 복잡한 상 변화(Monclinc ↔ Tetragonal)로 인해 발생된 미세 균열에 의한 열 응력의 흡수에 의한 결과로 판단된다. 또한, 그림 5의 M사 연구 결과에 따르면 "Dolomite 내화물에 있어서 ZrO₂ 함량 1.5% 이내에서는 함량이 증가할수록 내열충격성이 향상되는 결과를 나타낸다"고 보고 되었다.¹⁾

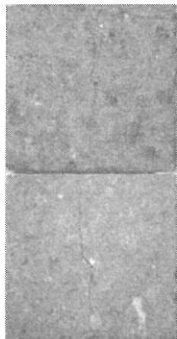


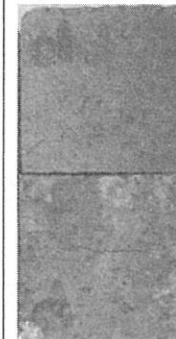
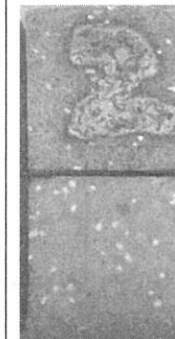
구 분	A	B	C	D	E
외관 상태 (Spalling 시험후)					
강도 저하율(%)	-15	-23	-9	-18	-21

그림. 4 열충격 시험후 외관 상태

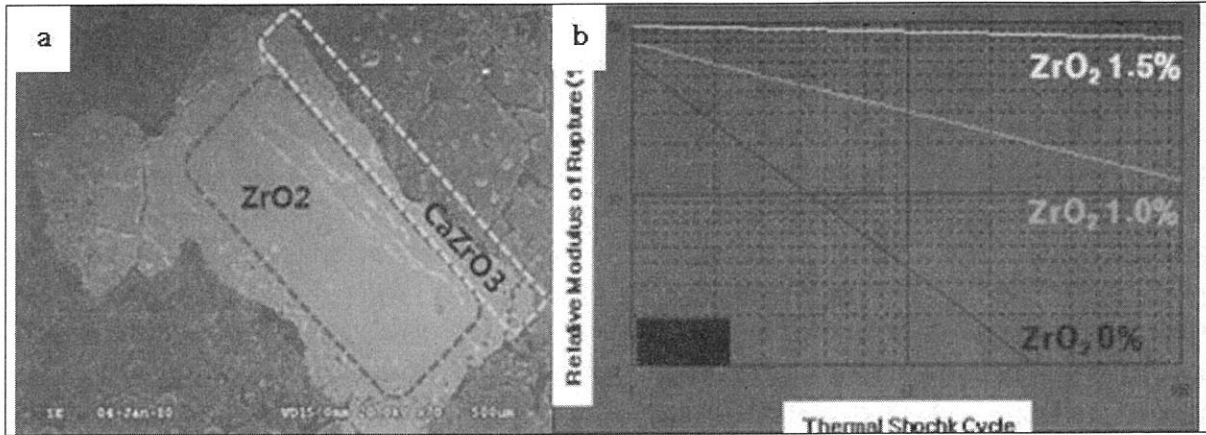


그림. 5 ZrO₂ 첨가 효과(a:미세조직, b: 첨가량 효과)

3-2. 잔존/열간 선 변화율

그림 6은 열간 선변화율을 나타낸 결과로, CaO 함량이 높은 A, C 샘플의 선팽창율이 낮은 경향을 나타내며, ZrO₂의 첨가 유/무에 따른 효과는 ZrO₂ 첨가시에 다소 선팽창율이 높아지는 경향이 있으며, 특히 MgO 함량이 높을 시에는 선팽창율 증가 경향이 더 높게 나타났다. 그리고, 미분부에 전용 MgO Cl'를 적용한 E 샘플은 소결 MgO Cl'를 적용한 C 샘플 대비 선팽창율이 다소 높게 나타났다. 이러한 경향은 열간 팽창계수가 높은 MgO Cl'의 특성 및 ZrO₂ 첨가에 따른 CaZrO₃ 생성 및 미세 균열 발생에 의한 영향으로 판단된다.

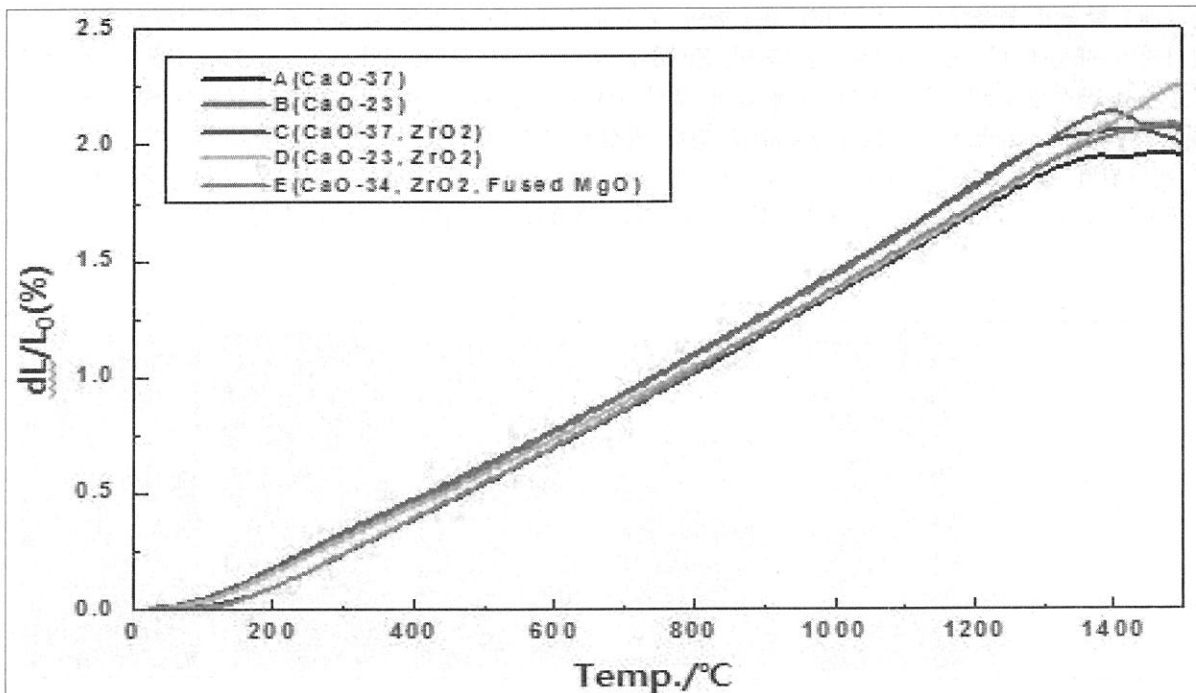


그림. 6 열간선 변화율

표. 3 잔존/열간(1,400℃) 선변화율

구 분	A	B	C	D	E
잔존선 변화율(%)	-0.15	-0.07	-0.10	-0.05	-0.05
열간선변화율(%) @1,400℃	1.95	2.05	1.99	2.26	2.08

표 3은 잔존 선변화율을 나타낸 결과로, CaO 함량이 높은 A, C 샘플의 선변화율 - 경향이 더 증가하며, ZrO₂의 첨가 유/무에 따른 효과는 무 첨가시에 - 경향이 더 높게 나타났다. 그리고, 미분부에 전용 MgO Cl'를 적용한 E 샘플은 소결 MgO Cl'를 적용한 C 샘플 대비 선변화율 - 경향이 낮게 나타났다. 이러한 경향은 CaO 함량이 높을수록, 내화물내 구성 성분중 SiO₂, MgO 등과의 반응에 따른 CaO-MgO-SiO₂의 저융점 물질 생성으로 인한 수축 현상이 증가한 결과로 판단되며, 미분부에 전용 MgO Cl'를 적용한 경우에는 이러한 저융점 물질 생성량이 적기 때문에 수축 현상이 상대적으로 적은 것으로 판단된다.

3-3. 알카리 침투 저항성

그림 7은 알카리 침투 저항성을 평가한 결과로, CaO 함량이 낮은 B, D 샘플의 알카리 침투 저항성이 우수하며, CaO 함량이 높은 경우에는 ZrO₂ 첨가시, 알카리 침투 저항성이 더욱 더 저하되는 결과를 나타내었다. 그리고, 미분부에 전용 MgO Cl'를 적용한 E 샘플은 소결 MgO Cl'를 적용한 C 샘플 대비 알카리 침투 저항성이 우수한 것으로 나타났다. 이러한 경향은 CaO 함량이 높은 경우, S와의 반응에 따른 CaSO₄ 생성 가능성이 높기 때문인 것으로 판단되며, ZrO₂ 첨가는 미세 균열 생성에 따른 가스상의 침투가 활발해져 알카리 침투 저항성이 더욱 더 저하되는 것으로 판단된다.

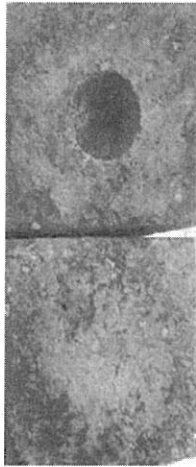



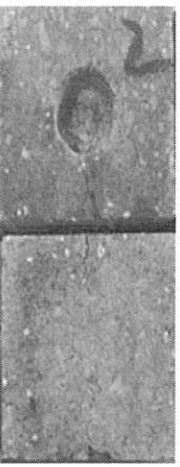
구 분	A	B	C	D	E
외관 상태 (Spalling 시험후)					
균열 정도	+	No crack	+++	No crack	+

그림. 7 알카리 침투 시험후 외관 상태

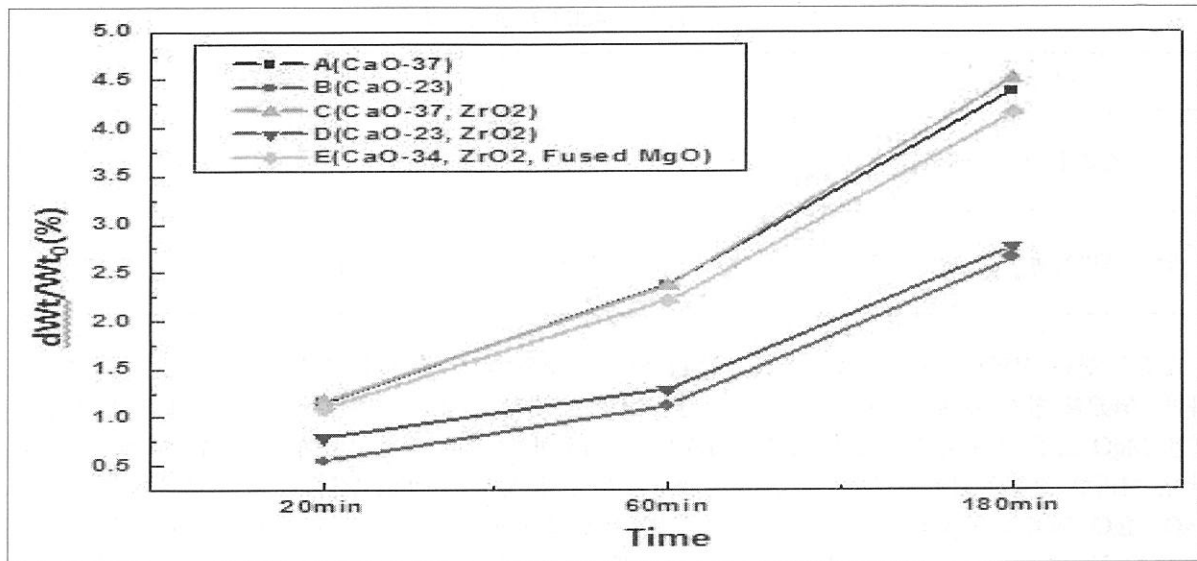


그림. 8 시간 경과에 따른 내소화성

3-4. 내소화성

그림 8은 내소화성을 평가한 결과로, CaO 함량이 높은 A, C, E 샘플이 CaO 성분의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 화에 따른 중량 증가가 큰 것으로 나타났으며, ZrO_2 의 첨가에 따른 영향은 미미한 것으로 나타났다.

4. 결론

시멘트 R/K용 Dolomite 내화물의 원/부원료에 따른 주요 특성 변화는 다음과 같다.

1. CaO/MgO 비율이 높을수록 내열충격성은 우수하며, 미량의 ZrO_2 를 첨가시에는 그 효과가 증대된다.
2. CaO/MgO 비율이 낮을수록 알카리 침투 저항성은 우수하며, ZrO_2 를 첨가하지 않는 것이 알카리 침투 저항성에 유리하다.
3. CaO/MgO 비율이 낮을수록 내소화성이 우수하며, ZrO_2 첨가 유/무의 영향은 미미하다.
4. 미분부에 전용 MgO Cl' 적용시, 내열충격성은 저하되지만, 알카리 침투 저항성은 향상된다.

상기의 적용 원/부원료에 따른 특성 변화를 활용하여 조업 맞춤형 시멘트 R/K용 Dolomite 내화물의 품질 개선을 진행중에 있다.

< 참고 문헌 >

1. Magnesita. Technical Report
2. N. Claussen and M. Ruhle, "Design of Transformation Toughened Ceramics" in Science and Technology of Zirconia Vol. 3. Edited by A. H. Heuer and L.W. Hobbs. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio 1981